

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-306640

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

C09D193/00

(21)Application number : 2002-115601

(71)Applicant : MEIJI UNIV

(22)Date of filing : 18.04.2002

(72)Inventor : MIYAKOSHI TETSUO
NAGASE KISUKE**(54) CURING ACCELERATOR FOR LACQUERS AND QUICK-DRYING HYBRID LACQUER COATING AND ANTICORROSIVE COATING USING THE SAME****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hybrid lacquer coating which is dried in a remarkably short time to form the durable lacquer coating film having a high quality without causing a health problem and an environmental pollution and without using a special installation such as a lacquer room, to provide a curing accelerator used for the same, and to provide a quick drying hybrid lacquer anticorrosive coating which can form high quality black coating films on steel materials.

SOLUTION: This curing accelerator for the lacquers is characterized by comprising an alkyl ortho-silicate having a specific chemical structure and/or its hydrolytic condensation product, and the quick-drying hybrid lacquer coating and the anticorrosive coating use the same, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-306640

(P2003-306640A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーム* (参考)

C 0 9 D 193/00

C 0 9 D 193/00

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-115601 (P2002-115601)

(22) 出願日 平成14年4月18日 (2002. 4. 18)

(71) 出願人 801000027

学校法人明治大学

東京都千代田区神田駿河台 1 - 1

(72) 発明者 宮腰 哲雄

神奈川県川崎市多摩区東三田 1 - 1 - 1

(72) 発明者 永瀬 喜助

東京都足立区東和 2 - 6 - 11

(74) 代理人 100092314

弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

Fターム(参考) 4J038 BA221 DL022 JC32 KA03

KA06 NA03 NA27

(54) 【発明の名称】 漆類用硬化促進剤並びにこれを用いた速乾性ハイブリッド漆塗料及び防錆塗料

(57) 【要約】

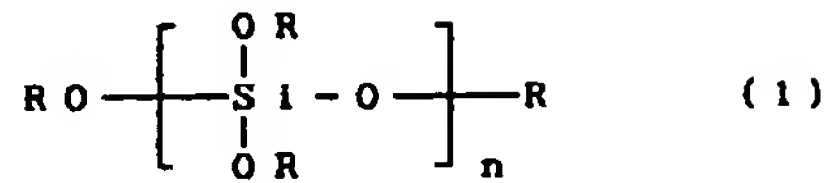
【課題】 漆室（ムロ）などの特殊な設備を使用することなく、健康障害や環境汚染を起こさず、著しく短時間で乾燥して、高品質で耐久性の高い漆の被膜を形成することができるハイブリッド漆塗料、及びこれに使用する硬化促進剤を提供する。更に、鉄鋼材に高品質の黒染め被覆を形成することのできる速乾性ハイブリッド漆防錆塗料を提供する。

【解決手段】 特定の化学構造のオルトケイ酸アルキルエステル及び／又はその加水分解縮合生成物を含有する漆類用硬化促進剤、並びにこれを用いた速乾性ハイブリッド漆塗料及び防錆塗料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)：

【化1】



(但し、式中、Rは互いに同じであっても異なっているもよいアルキル基であり、nは1以上の整数である。)で表わされる有機ケイ素化合物を含有すること、を特徴とする漆類用硬化促進剤。

【請求項2】 前記有機ケイ素化合物が、オルトケイ酸アルキルエステル及び/又はその加水分解縮合生成物である、請求項1に記載の漆類用硬化促進剤。

【請求項3】 漆類と、請求項1又は2に記載の硬化促進剤とを含有すること、を特徴とする速乾性ハイブリッド漆塗料。

【請求項4】 漆類と、請求項1又は2に記載の硬化促進剤とを含有すること、を特徴とする速乾性ハイブリッド漆防錆塗料。

【請求項5】 前記漆類が、生漆、生漆から得られるウルシオール、ラッコール或いはチチオール、及びアルケニルカテコールからなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である、請求項3に記載の速乾性ハイブリッド漆塗料又は請求項4に記載の速乾性ハイブリッド漆防錆塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄鋼材の黒染め、防錆などに好適な無公害の速乾性ハイブリッド漆塗料、及びこれに使用する漆類用硬化促進剤に関する。

【0002】

【従来の技術】天然漆は、「ふっくら感」、「しっとり感」、「深み感」などの感性を発現する美的で耐久性に優れた塗膜を形成するため、主に工芸塗装に使用されている。しかし、その乾燥は高湿度で加速され、低湿度では進行しない湿気硬化型の自然系塗料であり、初期の乾燥が遅いため、「ダレ」、「タマリ」などの塗膜欠陥を生じやすく、過剰の加湿によって皺を発生するため、乾燥の管理には熟練を要する。さらに、完全乾燥には1週間以上の養生期間が必要である。

【0003】この乾燥システムは、天然漆液に含まれるラッカーゼ酵素が高湿度の環境で活性化され、主成分であるウルシオールを酸化してオリゴマーを生成し、ウルシオール側鎖の自動酸化反応を経て硬化するものであり、一般には、漆室(ムロ)と称する特殊な乾燥設備が必要である。このため、湿度の影響を受けることなく乾燥の速い自然乾燥性漆の開発が望まれていた。

【0004】天然漆液の乾燥促進を目的として多くの発明が提案されているが、いずれも乾燥促進の効果はあるものの、依然として乾燥速度は満足しうるものではな

く、また、高湿度の漆室(ムロ)を必要としていた。例えば、特許第3001056号は、反応容器中で酵素重合を行い、ウルシオールオリゴマーを生成させる自動酸化反応主体の自然乾燥性重合漆の技術を開示しているが、硬化するまでに8時間以上を要している。

【0005】一方、天然漆は、鉄と常温で反応してウルシオール鉄塩を形成して鉄表面への酸素の透過を遮断するため、古くから鎧、兜、銃器などの金属部分の防錆に使用され、現在では南部鉄器の表面処理などに使用されている。

【0006】現在、鉄鋼材の工業的な防錆処理方法としては大別して、リン酸(亜鉛)塩処理法とクロメート処理法の2つの方法がある。これらの方法はいずれも、鉄表面に鉄よりイオン化傾向の大きい亜鉛やクロムの被膜を形成し、犠牲陽極を生成させて、表面の鉄がイオン化し、水と酸素と反応して錆(水酸化第2鉄)を生成することを防止するものである。

【0007】クロメート処理法は、鉄鋼材を黒染めすることができるという特長を有しているが、クロメート剤に3価や6価のクロムを使用しているため、人体や環境への悪影響が大きい。具体的には、6価のクロムは肝臓不全、血行不順、皮膚潰瘍、鼻炎、喘息などの健康障害を引き起こす。そこで、クロメート剤を使用しないノンクロム化技術として最近、塗布型のノンクロメート薬剤を使用する方法が提案されているが、この方法には耐コイスクラッチ性や耐久性が劣るという問題がある。

【0008】

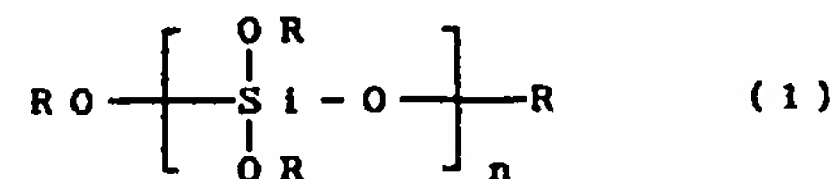
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、漆室(ムロ)などの特殊な設備を使用することなく、かつ、健康障害や環境汚染を起こさず、従来より著しく短時間で乾燥して、高品質で耐久性の高い漆の被膜を形成することができるハイブリッド漆塗料、及びこれに使用する硬化促進剤を提供することである。更に本発明の他の目的は、鉄鋼材に高品質の黒染め被覆を形成することのできる速乾性ハイブリッド漆防錆塗料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究した結果、漆類のフェノール性水酸基に特定化学構造の有機ケイ素化合物を反応させて有機-無機ハイブリッド化することにより前記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、下記一般式(1)：

【化2】



(但し、式中、Rは互いに同じであっても異なっているもよいアルキル基であり、nは1以上の整数である。)で表わされる有機ケイ素化合物を含有すること、を特徴

とする漆類用硬化促進剤である。

【0011】本発明は、前記有機ケイ素化合物が、オルトケイ酸アルキルエステル及び／又はその加水分解縮合生成物である、前記漆類用硬化促進剤である。

【0012】本発明は、漆類と、前記の各硬化促進剤とを含有すること、を特徴とする速乾性ハイブリッド漆塗料である。

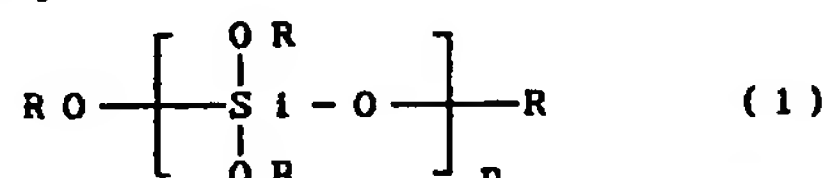
【0013】本発明は、漆類と、前記の各硬化促進剤とを含有すること、を特徴とする速乾性ハイブリッド漆防錆塗料である。

【0014】また本発明は、前記漆類が、生漆、生漆から得られるウルシオール、ラッコール或いはチチオール、及びアルケニルカテコールからなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である、前記速乾性ハイブリッド漆塗料又は防錆塗料である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の硬化促進剤は、漆類のフェノール性水酸基を変性して、その硬化を顕著に促進させるためのものであり、下記一般式(1)：

【化3】



(但し、式中、Rは互いに同じであっても異なっているもよいアルキル基であり、nは1以上の整数である。)で表わされる有機ケイ素化合物を含有する。具体的には、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1～12のアルキル基が好適に挙げられ、このうち炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。この有機ケイ素化合物としては、具体的には、オルトケイ酸アルキルエステル(n=1)、その加水分解縮合生成物(n=2～10)、又はこれらの混合物が好ましい。この有機ケイ素化合物は、単独で使用できるだけでなく、2種以上を混合して使用することができる。混合使用した場合、縮合度の異なるハイブリッド漆類が得られ、耐水性の向上や乾燥速度の調節も容易となる。

【0016】本発明の速乾性ハイブリッド漆塗料又は防錆塗料は、漆類と、有機ケイ素化合物を含有する硬化促進剤とを単に混合することにより容易に調製することができる。本発明の速乾性ハイブリッド漆塗料、防錆塗料は、漆類に有機ケイ素化合物(硬化促進剤)を加えて混合またはこれを被塗物表面に塗布(し加熱)すると、漆類のフェノール性水酸基が有機ケイ素化合物と脱アルコール反応し、また、鉄鋼材表面に塗布(し加熱)した場合には、(鉄鋼材表面の)鉄や(鉄鋼材のケイ酸ナトリウムによる脱脂時に生成する)水酸化第1鉄と反応して鉄塩を生成し、有機-無機ハイブリッド化して強固な塗膜を形成する。塗膜の硬化乾燥は100～150℃で1～2時間で充分であり、硬化促進剤を使用しない場合に

くらべて硬化乾燥速度が顕著に促進される。

【0017】本発明における漆類とは、漆料植物から得られる漆液(生漆)、生漆をJISK 5950の方法によって「クロメ」(加熱脱水)処理して得られる精製漆、生漆のアセトン可溶成分を濃縮して得られるウルシオール、ラッコール又はチチオール、化学合成によって得られるアルケニルカテコール、又はこれらの任意の2種以上の混合物などが挙げられる。アルケニルカテコールとしては、具体的には、3-(8-ペンタデセニルカテコール)、3-(8,11-ペンタデカジエニルカテコール)、3-ペンタデカトリエニルカテコール、4-(8-ペンタデセニルカテコール)などが挙げられる(永瀬、宮腰：塗装工学、Vol.32、No.11、p22～35(1997)参照)。本発明において、漆類は天然漆液に含まれる多糖類、含窒素化合物、ラッカーゼ酵素などを含んでいてもよいし、含んでいないものであってもよいが、ラッカーゼ酵素を含むものが使用便

10 宜上好ましい。
【0018】本発明の速乾性ハイブリッド漆塗料、防錆塗料において、硬化促進剤の配合量は、漆類の有効成分(ウルシオール、ラッコール、チチオール又はアルケニルカテコール100%として)100gに対して、有機ケイ素化合物1～30gの割合であることが好ましい。

【0019】本発明においては、塗料溶液の粘度を調節するため、溶剤を使用することができる。このような溶剤として具体的には、トルエン、キシレン、リモネン、ピネン、セスキテルペン、ガムテレピンなどが挙げられる。本発明のハイブリッド漆塗料、防錆塗料において、前記溶剤のほか合成樹脂塗料に常用の各種顔料や各種添加剤等を含んでいてもよい。

【0020】さらに、本発明の塗料、防錆塗料は従来より行われている通常の塗装方法によって塗装することができ、塗装にはエアレススプレー機、エアスプレー機、静電塗装機、浸漬、ロールコーター、フローコーター、ナイフコーター、ハケ等を用いることができる。

【0021】本発明のハイブリッド漆塗料、防錆塗料による鉄鋼材などの金属素材の前処理として、素材のサンドブラスト処理や亜鉛コート、亜鉛下地塗装を併用することは、防錆効果を更に向上させることができるため好ましい。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

中国産生漆100gに、液温が50℃を超えないよう制御し攪拌しながらオルトケイ酸メチルエステル5gを滴下し、反応を行って、共縮合体を得た。この中にトルエン100gを追加して、ハイブリッド漆塗料溶液を調製した。この塗料溶液を脱脂した鉄製ボルトにスプレー塗布し、常温で約5分間放置したのち、130℃で約1時

間加熱し、硬化乾燥させて、乾燥膜厚約20 μ の塗膜を形成した。この乾燥塗膜について、外観を目視により観察し、鉛筆硬度、密着性、耐擦り傷性、耐沸騰水性、耐溶剤性及び耐塩水性を測定した。これらの結果をまとめて表1に示す。

【0023】[試験方法]

(1) 鉛筆硬度、密着性、耐擦り傷性 JIS K5400の方法に従って測定した。なお、密着性は碁盤目テープ法で行ない、耐擦り傷性はコインスクラッチ法で塗膜を擦り、傷の有無を目視により調べた。

(2) 耐沸騰水性

沸騰水中に深さ60mmまで試験片を浸し、15分間静置したあと取り出して、塗膜の外観を目視により評価した。

評価基準；

○：外観の変化なし

×：外観の変化あり

(3) 耐溶剤性

アセトンをしみ込ませた脱脂綿にて塗膜面を30回こすった後、外観を目視により評価した(ラビング試験)。

評価基準；

○：外観の変化なし

×：白化、キズ等の外観の変化あり

(4) 耐塩水性

JIS K5400の塩水噴霧試験方法により行った。なお、塗装面には鉄鋼面に達するクロス状の切傷(クロスカット)をつけ、72時間後におけるクロスカットからの塗膜のふくれ幅を測定した。

評価基準；

○：塗膜最大ふくれ幅が3mm未満

×：塗膜最大ふくれ幅が3mm以上

【0024】実施例2

JIS K 5950の方法に準じて中国産生漆から分離したウルシオール100gに、液温が50℃を超えないよう制御し攪拌しながら、前記一般式(1)においてn=約3.5のオルトケイ酸メチルエステル加水分解縮合生成物10gと水5gを滴下し、反応を行って、共縮合体を得た。この中にリモネン100gを追加して、ハイブリッド漆塗料溶液を調製した。この塗料溶液を脱脂した鉄製の缶の外表面にスプレー塗布し、常温で約5分間放置したのち、130℃で約1時間加熱して硬化乾燥させた。この乾燥塗膜について、外観を目視により観察し、鉛筆硬度、密着性、耐擦り傷性、耐沸騰水性、耐溶剤性及び耐塩水性を測定した。これらの結果をまとめて表1に示す。

【0025】実施例3

中国産生漆をJIS K 5950の方法に準じて「クロメ」処理した(ラッカーゼ酵素を含む)精製漆100gにオルトケイ酸メチルエステル10gと水5gを滴下し反応させた以外は実施例1と同様にして、ハイブリッ

ド漆塗料溶液を調製した。この塗料溶液に脱脂した鉄製ビスをディッピングし取り出したのち、130℃で約1時間加熱して硬化乾燥させた。この乾燥塗膜について、外観を目視により観察し、鉛筆硬度、密着性、耐擦り傷性、耐沸騰性、耐溶剤性及び耐塩水性を測定した。これらの結果をまとめて表1に示す。

【0026】実施例4

カテコールと亜麻仁油のクロスカップリング反応によって得た3-アルケニルカテコール100gに前記一般式(1)においてn=約3.5のオルトケイ酸メチルエステル加水分解縮合生成物10gと水5gを滴下し反応させた以外は実施例1と同様にして、ハイブリッド漆塗料溶液を調製した。この塗料溶液を脱脂した鉄製の缶の外表面にスプレー塗布し、常温で約5分間放置したのち、130℃で約1時間加熱して硬化乾燥させた。この乾燥塗膜について、外観を目視により観察し、鉛筆硬度、密着性、耐擦り傷性、耐沸騰水性、耐溶剤性及び耐塩水性を測定した。これらの結果をまとめて表1に示す。

【0027】実施例5

ベトナム産生漆100gに液温が50℃を超えないよう制御し攪拌しながら前記一般式(1)においてn=約2.5のオルトケイ酸メチルエステル加水分解縮合生成物10gを滴下し反応させた以外は実施例1と同様にして、ハイブリッド漆塗料溶液を調製した。この塗料溶液を脱脂した鉄製ボルトにスプレー塗布し、常温で約5分間放置したのち、130℃で約1時間加熱して硬化乾燥させた。この乾燥塗膜について、外観を目視により観察し、鉛筆硬度、密着性、耐擦り傷性、耐沸騰水性、耐溶剤性及び耐塩水性を測定した。これらの結果をまとめて表1に示す。

【0028】

【表1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
塗膜外観	黒染め	黒染め	淡赤褐色染め	黒染め	黒染め
鉛筆硬度	5H	5H	5H	5H	5H
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐擦り傷性	無	無	無	無	無
耐沸騰水性	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○
耐塩水性	○	○	○	○	○

【0029】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の硬化促進剤は、例えば常温で漆類と攪拌するという簡易な操作でハイブリッド化でき、これを含有する本発明の(有機-無機の)ハイブリッド漆塗料は、漆室(ムロ)などの特殊な設備を要せず、しかも、健康障害や環境汚染を起こさず、従来より著しく短時間で乾燥して高品質で耐久性の

高い漆（様）の被膜を形成でき、特に鉄鋼材などの金属の防錆や黒染めなどに使用できる。すなわち、本発明によって、例えば 100～150℃という比較的低温度、40～50%RHといった低湿度の条件でも（従来公知の方法に較べて著しく速い）2 時間以内で硬化、乾燥して、皺のない厚膜の被膜を形成することができ、天然漆から伝統的手法により形成される被膜に比べて同等以上

の品質（鉛筆硬度、密着性、耐擦り傷性、耐沸騰水性、耐溶剤性、耐塩水性）を持っている。そのため、塗装効率が顕著に向上できるので、金属（特に鉄系材料）、プラスチック、コンクリート、木材などの広範囲の被塗物への漆の工業塗装の展開が可能となり、ノンクロム化技術による黒塗り防錆被覆の形成が可能となるという重大な意義を有する。